

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: **Shoji HARA, et al.**

Serial No.: **09/782,169**

Filed: **February 14, 2001**

Group Art Unit: **1775**

For: **LAMINATE COMPRISING POLYIMIDE AND CONDUCTOR LAYER, MULTI-LAYER WRITING BOARD WITH THE USE OF THE SAME AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Date: May 21, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

JAPANESE APPLICATION NO. 2000-034853, Filed February 14, 2000

JAPANESE APPLICATION NO. 2000-235130, Filed August 3, 2000

In support of these claims, the requisite certified copies of said original foreign application are filed herewith.

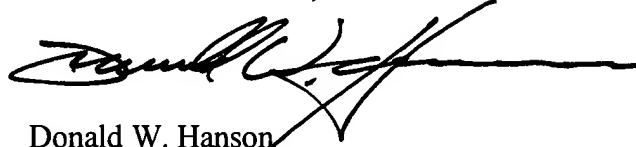
It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said documents.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit

Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
McLELAND & NAUGHTON, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Donald W. Hanson', written over a horizontal line.

Donald W. Hanson
Attorney for Applicants
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No. 010164
1725 K Street, N.W., Suite 1000
Washington, DC 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
DWH/ll



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 2月14日

出願番号

Application Number:

特願2000-034853

出願人

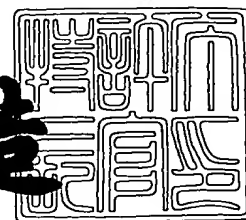
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

2001年 3月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3025209

【書類名】 特許願

【整理番号】 SGA-3694

【提出日】 平成12年 2月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 31/00

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市下阪本 6 - 2 5 - 1 7 - 3 0 9

 【氏名】 原 昌之

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市仰木の里 4 丁目 7 - 1 5

 【氏名】 伊藤 卓

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市比叡辻 2 - 1 - 2 - 1 3 5

 【氏名】 野尻 仁志

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミドと導体層の積層体およびそれを用いてなる多層配線板ならびにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも 1 層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とするポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項 2】 加熱処理温度が 5 0℃以上である請求項 1 に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項 3】 非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に請求項 1 に記載の熱可塑性ポリイミドに対応するポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸をイミド化して熱可塑性ポリイミドの表面を有するポリイミド積層体を得た後、該熱可塑性ポリイミドの表面に導体層を形成する請求項 1 乃至請求項 2 に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項 4】 イミド化を行った熱可塑フィルムを非熱可塑ポリイミドフィルムの片面又は両面に貼り合わせ、熱可塑ポリイミドの表面を有するポリイミド積層体を得た後、該熱可塑ポリイミドの表面に導体層を形成する請求項 1 乃至請求項 2 に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項 5】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも 1 層の導体層を直接形成する方法が乾式メッキ法であって、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法又は化学蒸着法のいずれか一つであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項 6】 ポリイミドの表面に導体層が直接形成され、ポリイミドと表面と導体層の密着強度が 3 N / c m 以上であることを特徴とするポリイミドと導体層の積層体。

【請求項 7】 ポリイミドの表面が熱可塑性ポリイミドであることを特徴とする、請求項 6 に記載のポリイミドと導体層の積層体。

【請求項 8】 ポリイミドが非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両

面に熱可塑性ポリイミド層が積層された積層体である、請求項 7 に記載のポリイミドと導体層の積層体。

【請求項 9】 導体層が複数の導体層で形成されており熱可塑性ポリイミドと接する第 1 の導体層が乾式メッキ法により形成されていることを特徴とする請求項 6 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載するポリイミドと導体層の積層体。

【請求項 10】 第 1 の導体層が銅である請求項 9 に記載するポリイミドと導体層の積層体。

【請求項 11】 請求項 6 乃至請求項 10 に記載するポリイミドと導体層の積層体を用いてなる多層配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気電子回路基板に用いられるポリイミドと導体層の積層体およびそれを用いてなる多層配線板、ならびにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドフィルムは優れた耐熱性、絶縁性、耐溶剤性、および耐低温性等を備えており、コンピュータ並びに IC 制御の電気・電子機器部品材料として広く用いられている。

【0003】

近年、コンピュータ並びに IC 制御の電気・電子機器の小型化・薄型化に伴い、配線基板類や IC パッケージ材料も小型化・薄型化が求められるようになってきている。また、電子部品実装基板においても、環境問題から鉛フリーハンダが使用され、それに伴うハンダ付け温度の上昇に耐えうる基板材料としてポリイミドフィルムに注目が集まっている。

【0004】

しかしながら、ポリイミドフィルム上に形成した導体層とポリイミド組成物の密着強度は低く改善が求められている。このため、ポリイミドフィルム上にメタライジングを行う場合には、サンドブラスト処理により機械的に表面を粗化し導

体層とポリイミド組成物の接触面積を増やす方法や、Cr, Ni, Ti, Co, Vを下地層としてスパッタリング法等によりポリイミドフィルム上に導体層を形成する方法が採られている。しかしながら、サンドブラストなど物理的な粗化ではポリイミド中に充填されたフィラー等の突起の除去が完全には出来ず、メタライジング後の欠陥となる。また、下地金属を用いる方法では、導体層に電気回路を形成するためのエッチング工程で下地金属層と導体層のエッチングレートの違いからアンダーカットが入ったりまたは下地金属のエッチング性の悪さからパターン間のショートを引き起こしやすい上にCr等を用いた場合にはエッチング廃液処理上の問題も生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、上記の問題点を解決し、ポリイミドと導体層の密着強度の向上した積層体を得ることに関し、鋭意検討を行った結果、本発明に到ったのである。即ち本発明が目的とするところは、ポリイミドの表面に直接形成した導体層の密着強度を向上である。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一は、熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とするポリイミドと導体層の積層体の製造方法を内容とする。

【0007】

そして本発明の第2は、ポリイミドの表面に導体層が直接形成され、ポリイミドの表面と導体層の密着強度が 3 N/cm 以上であることを特徴とするポリイミドと導体層の積層体を内容とする。

【0008】

更に本発明の第3は、上記記載のポリイミドと導体層との積層体を用いてなる多層配線板である。

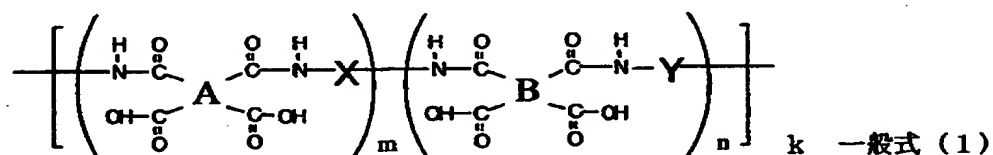
【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に係るポリイミドと導体層の積層体は、ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することにより得られる。導体層を直接形成するポリイミドは特に限定されないが、後の熱融着を目的とする加熱処理のためには非熱可塑性ポリイミドの表面を有するものが好ましく、非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に熱可塑性ポリイミド層が形成された積層体であれば更に好ましい。ここで言う熱可塑性ポリイミドとしては、下記一般式(1)

【0010】

【化1】

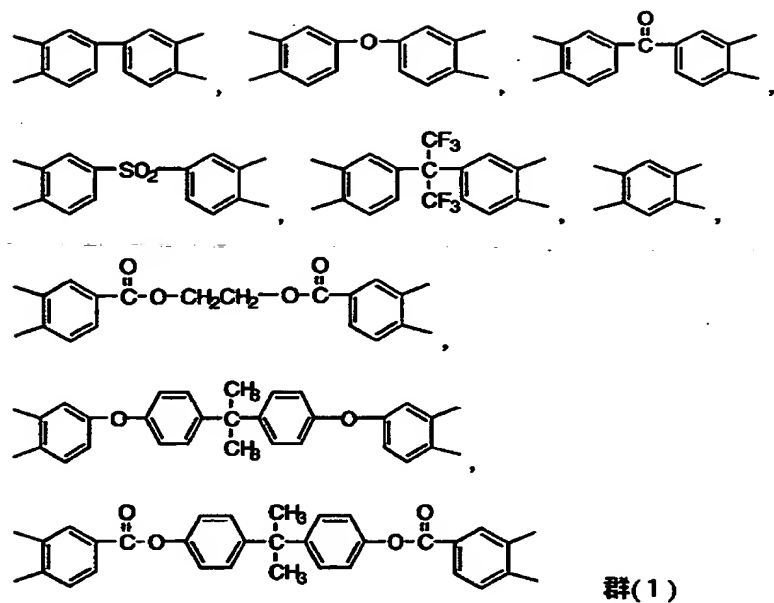


(式中、kは1以上の正数、m、nはポリマー鎖中の各反復モル分率に等しく、mは約0.00～約0.95の範囲であり、nは約1.00～約0.05の範囲である。但しmとnとの合計は1.00に等しい。A、Bは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す。)

で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドが好ましく、一般式(1)中のA及びBが下記群(1)

【0011】

【化 2】

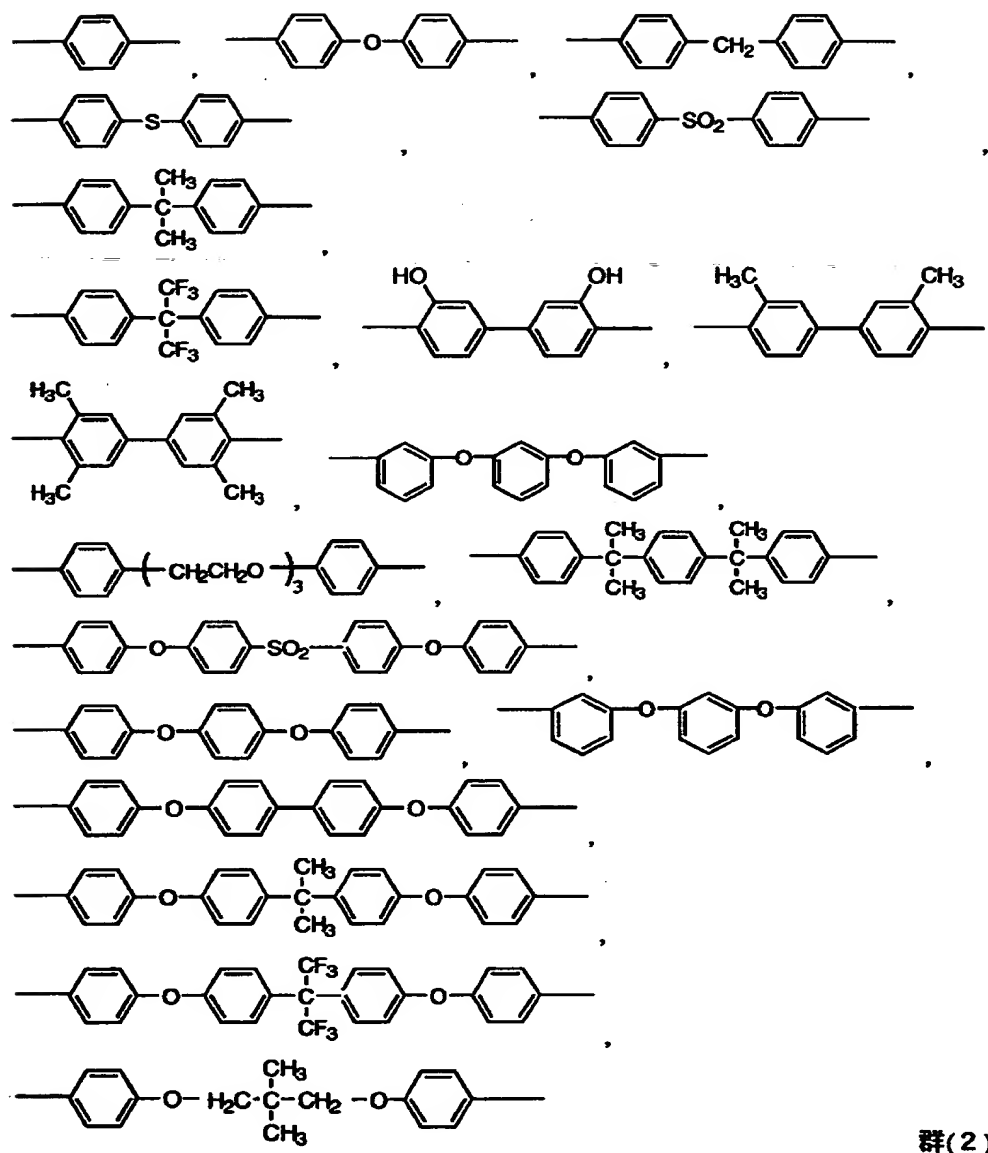


に示す4価の有機基から選択される少なくとも2種であることがより好ましい。

さらに、前記一般式(1)中のX及びYが下記群(2)

【0012】

【化 3】



に示す 2 価の有機基の群から選択される少なくとも 1 種であれば特に好ましい。

【0013】

これらの、熱可塑性ポリイミドを非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面上に形成する方法は、代表的には非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に一般式(1)で示したようなポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸を熱的方法または化学的方法でイミド化して熱可塑性ポリイミドの表面を有するポリイミド積層体を得る方法が挙げられるが、溶剤可溶性の熱可塑性ポリイミドであれば溶液を塗布後乾燥する等によっても得ることが出来る。また、この熱

可塑性ポリイミドを非熱可塑性ポリイミドフィルム表面に形成せずに、これ自体を単層フィルムとして用いても良い。

【0014】

このポリイミドの表面にスパッタリング法、蒸着法、EB蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法等公知の乾式メッキ法により導体層を形成する。このとき乾式メッキ法のみで導体層形成を行っても良いが、乾式メッキ法により第1の導体層を10nmから5 μ mの厚さに形成した後さらに第2第3の導体層を乾式メッキや電解メッキ又は無電解メッキにより第1の導体層と併せて1～18 μ mの厚さに積層して堆積させることもできる。第1の導体層にはCr, Ni, Ti, V, Co, Pt, Au等の金属単体や合金が用いることも出来るが、導体層をエッチングにより再加工する場合の加工性及び廃エッチング液の処理の問題からCuで構成されることが望ましい。ポリイミドと導体層の密着強度を向上させる加熱処理は第1の導体層形成後に行っても良く、又第2の導体層形成後に行っても良い。さらに加熱処理は大気中に行っても良く、また、導体層の酸化を避ける目的でAr, N₂, He等の不活性気体中で加熱処理を行ったり真空オーブン中で加熱処理を行っても良い。加熱処理温度は特に規定されるものではないが例えば大気中30分程度の加熱処理を行う場合には、50℃以下の温度では加熱処理の効果が得られにくいため50℃より高い温度が望ましく、さらに望ましくは100℃以上が望ましい。加熱処理の最高温度は加熱処理による銅層の酸化が許容できる範囲で有れば良く、例えば大気中の加熱処理で処理時間30分で有れば300℃以下、望ましくは250℃以下が望ましい。以上のように本発明によればポリイミドフィルム表面にサンドブラスト法による表面粗化や、乾式メッキにおけるCr, Ni等の下地金属層を用いることなく、導体層とポリイミドの密着強度の優れた積層体を得ることが出来る。さらに密着強度を強める目的で導体層形成前のポリイミドの表面を物理的に粗化したり、不活性ガス中のプラズマ処理でポリイミドの表面を粗化又は／及び官能基の導入を行ったり、接着金属層を用いることは本発明の効果を妨げるものではない。

【0015】

【実施例】

以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【 0 0 1 6 】

(実施例 1)

系全体を氷水で冷やし、窒素置換を行った 2 0 0 0 m l の密口セパラブルフラスコに 3 9 . 9 g の 1 , 2 - ビス [2 - (4 - アミノフェノキシ) エトキシ] エタン (以下、D A 3 E G という) を 5 9 6 . 2 g のジメチルホルムアミド (以下、DMF という) を用いて投入し 1 5 分間攪拌した。次に 7 3 . 9 g の 2 , 2 ' ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (以下、B A P P という) を 1 0 0 g の DMF を用いて投入しさらに 1 5 分間攪拌した。続いて 8 2 . 1 g の 3 , 3 ' 4 , 4 ' - エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物 (以下、T M E G という) を 2 0 g の DMF を用いて投入し、続いて 2 9 g の 3 , 3 ' 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下、B T D A という) を 2 0 g の DMF を用いて投入し 3 0 分間攪拌した。攪拌の後さらに 4 . 1 g の T M E G を 3 6 . 9 g の DMF に溶かした溶液をフラスコ内の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後 1 時間攪拌しながら放置し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を 1 0 0 g 測り取り、1 1 , 3 7 g の無水酢酸と 1 1 . 1 8 g のイソキノリンと 1 1 . 9 5 g の DMF からなるケミカルキュア剤を加えて、遠心脱泡を行った後 P E T フィルム上に流延塗布し、8 0 ° C で 2 5 分間加熱し、P E T フィルムを引き剥がした後 1 5 0 ° C 及び 2 0 0 ° C で各 2 5 分間加熱イミド化を行い、厚さ 2 5 μ m の熱可塑性ポリイミドフィルムを得た。この様にして得られた熱可塑性フィルムを (株) 島津製作所製マグネトロンスパッタ装置 H S M - 7 2 0 の基板ホルダーにそれぞれ取り付け 4 × 1 0 ⁻⁴ P a まで排気した。その後 A r ガスを流してマグネトロンスパッタ装置内を 0 . 6 P a の圧力に保った。この状態で銅ターゲットを用い、電流値 0 . 5 A で DC 電源を用いてフィルム上に銅薄膜を 0 . 1 μ m 形成した。尚、薄膜形成前にプレスパッタを 1 5 分間行った。この様にして熱可塑性フィルム上に銅薄膜を形成したサンプル 3 枚用意した。次にこれらのサンプルを 1 2 c m × 8 c m の大きさに切り出し、電解メッキ法により 2 A の電流を流しながら導体厚みが 2 0 μ m になる

まで電解銅メッキを行った。このサンプルを4日間室温下で放置したのち30分間の加熱処理を行った。加熱処理温度は、サンプルにより変化させそれぞれ100℃であるもの、140℃であるもの、200℃であるものを用意した。その後導体表面に形成された銅酸化膜を5wt%硫酸溶液で除去し3mm幅のサーキットテープを貼り付け、塩化第二鉄溶液でエッチングを行い、サーキットテープを除去後50℃30分間の乾燥を行って3mm幅のパターンを得たのち、3mm幅パターンのピール強度測定を行い密着強度を求めた。ピール強度の測定に当たり剥離方向を90度として、引張速度を50mm/分の条件で行った。ピール強度の値は3回測定を行い平均値を採用した。測定結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

	加熱処理温度 (℃)	ピール強度 (N/cm)
実施例1	100	4.1
	140	4.3
	200	4.4
比較例1	なし	1.0

(実施例2)

系全体を氷水で冷やし、窒素置換を行った2000mlの三口セパラブルフラスコに123.1gのBAPPを716.2gのDMFを用いて投入し15分間攪拌した。続いて33.8gのBTDAを20gのDMFを用いて投入した。続いて76.0gのTMEGを20gのDMFを用いて投入し30分間攪拌した。30分間の攪拌の後、さらに4.1gのTMEGを36.9gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置し、ポリアミド酸溶液を得た。一方で、ピロメリット酸二無水物／p-フェニレン（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／p-フェニレンジアミン／4,4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で5／5／4／6の割合で合成したポリアミド酸の17wt%DMF溶液を遠心分離による脱泡後、最終厚みが17μmとなるようにアルミ箔上に流延塗布した。このアルミ箔とポリ

アミド酸溶液の積層体を110℃で4分間加熱し自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムを上記で調合した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液に浸漬し、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4 μ mとなるように余分なポリアミド酸を除去した後、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃で各1分間加熱して、トータル厚み25 μ mのボンディングシートを得た。このボンディングシートを用い、実施例1の方法と同様にしてサンプル作成を行った。但し室温下4日間放置後の熱処理温度は170℃のものと220℃のものの2種類作成した。その後実施例1と同様に3mm幅ピール強度測定用パターンを形成しピール強度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

	加熱処理温度 (℃)	ピール強度 (N/cm)
実施例2	170	4.2
	220	4.4
比較例2	なし	1.8

(比較例1)

実施例1と同様のフィルムを用い、室温下4日間放置後の熱処理を行わない以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作成しピール強度を測定した。測定結果を表1に示す。

【0019】

(比較例2)

実施例2と同様にボンディングシートを用い、室温下4日間放置後の熱処理を行わない以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作成しピール強度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0020】

【発明の効果】

本発明のポリイミドと導体層の積層体は、サンドブラスト処理による表面粗化や、Crなどの接着金属層を用いなくても実用十分な密着強度が得られ、配線板

や F P C に好適な積層体である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 物理的表面粗化及び接着金属層を用いずに導体とポリイミドフィルム間の密着強度の優れた積層物を得る。

【解決手段】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社